

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-3037

(P2003-3037A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	Z 4 J 0 1 1
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	4 J 0 3 8
151/00		151/00	
157/00		157/00	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号 特願2001-191943(P2001-191943)

(22)出願日 平成13年6月25日(2001.6.25)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71)出願人 000211020

中央理化工業株式会社

大阪府枚方市招提田近1丁目13番地

(72)発明者 世古 敏也

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(74)代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性樹脂エマルジョン及びその製造方法ならびにコーティング剤

(57)【要約】

【課題】固形分濃度が高く、低粘度であり、チキソトロピックインデックスが低く、平均粒子径が100nm以下の超微粒子水性樹脂エマルジョンを提供する。

【解決手段】コアシェル構造の粒子を含む水性樹脂エマルジョンであって、当該粒子のコア層はエチレン性不飽和単量体の乳化重合によって得られる重合体(B)で、シェル層は、酸価が60~500mg KOH/g、数平均分子量が1000~30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0~1.5である重合体(A)で、それぞれ構成され、重合体(A)/重合体(B)の重量比が5/95~50/50である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアシェル構造の粒子を含む水性樹脂エマルジョンであって、当該粒子のコア層はエチレン性不飽和単量体の乳化重合によって得られる重合体(B)で、シェル層は、酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5である重合体(A)で、それぞれ構成され、重合体(A)/重合体(B)の重量比が5/95～50/50であることを特徴とする水性樹脂エマルジョン。

【請求項2】 コア層が、酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5である重合体(A)を高分子界面活性剤として使用してエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られた重合体(B)から成る請求項1に記載の水性樹脂エマルジョン。

【請求項3】 重合体(A)がエチレン性不飽和単量体をリビングラジカル重合して得られたものである請求項1又は2に記載の水性樹脂エマルジョン。

【請求項4】 重合体(A)が中和されたカルボキシル基またはスルホン酸基を有するものである請求項1～3の何れかに記載の水性樹脂エマルジョン。

【請求項5】 コアシェル構造の粒子の平均粒子径が100nm以下である請求項1～4の何れかに記載の水性樹脂エマルジョン。

【請求項6】 高分子界面活性剤としての重合体(A)の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合して重合体(B)を形成することから成る水性樹脂エマルジョンの製造方法であって、重合体(A)の酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5であり、重合体(A)/重合体(B)の重量比が5/95～50/50であることを特徴とする水性樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項7】 請求項1～5の何れかに記載の水性樹脂エマルジョンを含有して成ることを特徴とするコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性樹脂エマルジョン及びコーティング剤に関し、詳しくは、比較的に固形分濃度が高いにも拘わらず低粘度である水性樹脂エマルジョン及び当該水性樹脂エマルジョンを含有して成るコーティング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】平均粒子径が約100nm以下の超微粒子水性樹脂エマルジョンは、一般的な乳化重合で得られる白色不透明な水性樹脂エマルジョンとは異なり、半透明ないしは透明であり、反射光に対しては青白色であり、透過光に対しては黄赤色に見える分散液である。そ

して、超微粒子水性樹脂エマルジョンは、成膜した場合、その微細な粒子径により、緻密で且つ透明性が良く、しかも、光沢に優れた皮膜となるため、塗料、インキ、各種コーティング剤の用途に有用である。

【0003】乳化重合法による水性樹脂エマルジョンの製造において、一般的に乳化剤を使用した場合、生成する水性樹脂エマルジョン粒子の粒子径は、乳化剤量の増加と共に減少することが知られている。従って、超微粒子水性樹脂エマルジョンは、非常に多量の乳化剤を使用することによって得ることが出来る。

【0004】しかしながら、乳化剤の多量使用は次の様な問題を惹起する。すなわち、乳化剤は、そもそも、乾燥後の皮膜の耐水性や基材との接着性などの諸物性に悪影響を及ぼすだけでなく、エマルジョンの粒子径が小さくなるにつれ、粘度の増大や流動性の低下の原因となる。

【0005】そこで、乳化剤による上記の欠点を改良する方法の一つとして、水溶性高分子界面活性剤を使用した乳化重合(いわゆる保護コロイド重合法)が提案されている。しかしながら、高分子界面活性剤は、一般的な乳化剤に比べて乳化能力が低いため、重合安定性に欠け、また、得られる水性樹脂エマルジョン粒子の粒子径の制御が困難である。従って、安定な超微粒子水性樹脂エマルジョンを得ることが困難である。

【0006】そこで、例えば、Macromol. Symp. 150, 39-44(2000)には、リビングラジカル重合によって得られた両親媒性ブロックポリマーを高分子界面活性剤として使用した、スチレンの乳化重合が開示されている。しかしながら、得られたエマルジョンの固形分濃度は10重量%程度と非常に希薄であり、エマルジョン中のスチレン樹脂の粒子径も120nm程度であり通常の乳化重合により得られるサイズと大差がない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、固形分濃度が高く、低粘度であり、チキソトロピーインデックスが低く、平均粒子径が100nm以下の超微粒子水性樹脂エマルジョンを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の要旨は、コアシェル構造の粒子を含む水性樹脂エマルジョンであって、当該粒子のコア層はエチレン性不飽和単量体の乳化重合によって得られる重合体(B)で、シェル層は、酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5である重合体(A)で、それぞれ構成され、重合体(A)/重合体(B)の重量比が5/95～50/50であることを特徴とする水性樹脂エマルジョンに存する。

【0009】本発明の好ましい態様において、コア層

は、酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5である重合体(A)を高分子界面活性剤として使用してエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られた重合体(B)から成り、重合体(A)はエチレン性不飽和単量体をリビングラジカル重合して得られたものである。

【0010】本発明の第2の要旨は、高分子界面活性剤としての重合体(A)の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合して重合体(B)を形成することから成る水性樹脂エマルジョンの製造方法であって、重合体(A)の酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5であり、重合体(A)/重合体(B)の重量比が5/95～50/50であることを特徴とする水性樹脂エマルジョンの製造方法に存する。

【0011】そして、本発明の第3の要旨は、上記の水

$$1/T_g = \{W(a)/T_g(a)\} + \{W(b)/T_g(b)\} + \{W(c)/T_g(c)\} + \dots$$

... (1)

【0015】

【表1】

T _g	重合体のT _g (K)
W (a)	重合体における単量体 (a) からなる構造単位の重量分率
W (b)	重合体における単量体 (b) からなる構造単位の重量分率
W (c)	重合体における単量体 (c) からなる構造単位の重量分率
T _g (a)	単量体 (a) の単独重合体のガラス転移温度 (K)
T _g (b)	単量体 (b) の単独重合体のガラス転移温度 (K)
T _g (c)	単量体 (c) の単独重合体のガラス転移温度 (K)

【0016】また、本明細書中の「酸価」とは、樹脂または重合体の固形分当たりの酸価を指し、必要に応じて中和滴定を行なった後に計算により求めた理論酸価をいう。また、樹脂または重合体の少なくとも一部が塩基に中和されている場合には中和前における酸価を指す。酸価の単位として使用される「mg KOH/g」は、樹脂または重合体の固形分1gの中和に必要とする水酸化カリウムのミリグラム数を表す。

【0017】先ず、本発明の水性樹脂エマルジョンにおいてシェルを構成する重合体(A)について説明する。重合体(A)としては、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するラジカル重合性単量体単位を含む共重合体などが挙げられる。本発明においては、重合体(A)として、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単位および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主な構成単位とする共重合体が好ましく使用される。

性樹脂エマルジョンを含有して成ることを特徴とするコーティング剤に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下において、「アクリル及び/又はメタクリル」を「(メタ)アクリル」と、「アクリレート及び/又はメタクリレート」を「(メタ)アクリレート」と略記する。

【0013】また、本明細書中において重合体の「ガラス転移温度」(以下、「T_g」という。)とは、以下の計算式(1)から求められる値、または、示差走査熱量計(DSC)にて測定された実測値をいう。なお、この計算式(1)中のT_gは絶対温度(K)で表し、明細書中の他の部分のT_gは摂氏温度(°C)で表す。計算式(1)中の符号の意義は以下の表1に示す通りである。

【0014】

【数1】

【0018】上記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。これらの単量体は、2種以上を併用することが出来る。

【0019】上記の共重合体を得る方法として、(メタ)アクリル酸- α -ブチルの様に比較的容易に加水分解可能な(メタ)アクリル酸アルキルエステルを、他の疎水性単量体と共に共重合した後、アルカリで加水分解する方法がある。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単位を構成する単量体の使用量は、種類によって異なるが、重合体(A)の合成に使用される全単量体の合計量を基準として、通常4～50重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0020】上記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と共に使用するラジカル重合性単量体としては、水1

00gに対する溶解度が2g以下である疎水性ラジカル重合性単量体が好ましい。

【0021】上記の様な疎水性ラジカル重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ノニル及び(メタ)アクリル酸イソノニル等の(メタ)アクリル酸アルキル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体などが挙げられる。これらの単量体の使用量は、重合体(A)の合成に使用される全単量体の合計量を基準として、通常50~96重量%、好ましくは60~95重量%である。

【0022】また、重合体(A)を合成するため、上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸以外の親水性ラジカル重合性単量体を必要に応じて使用することも出来る。斯かる親水性ラジカル重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、*N*-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

【0023】重合体(A)は、通常、ラジカル重合性単量体の重合体として、種々の方法で合成することが出来る。例えば、放射線照射による重合法、ラジカル重合開始剤を使用する重合法などの公知の方法を使用できる。そのうちでも、ラジカル重合開始剤を使用する重合法は、重合操作の容易性、得られる中和前の共重合体における分子量調節の容易性などの点から好ましい。特に好ましいのはリビングラジカル重合法である。また、重合法としては、溶液重合法、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法、沈殿重合法などが挙げられるが、溶液重合法または乳化重合法が好ましい。

【0024】リビングラジカル(又は制御ラジカル)重合法は、構造制御において最もその弊害となる成長ラジカル間の停止反応をキャッピング剤により疑似停止させ、本来の停止反応を極力抑制することによってリビング的性質を重合反応に付与したものである。

【0025】従来リビングラジカル重合法には3つの方法が提案されている。第1の方法は、成長ラジカルが捕捉ラジカルと可逆的に反応して共有化学種を形成する方法、第2の方法は、成長ラジカルが共有化学種と可逆的に反応してラジカルを生成する方法、第3の方法は、成長ラジカルが連鎖移動剤と可逆的に退化的転移反応を起こして同じ型のラジカルを再生する方法である。本発明

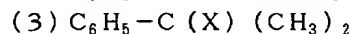
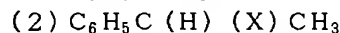
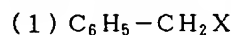
においては何れの方法も適用し得るが、好ましくは第1の方法と第2の方法であり、更に好ましくは第2の方法に分類される原子移動型ラジカル重合法である。

【0026】原子移動型ラジカル重合法は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤を使用し、中心金属が遷移金属である金属錯体から成るレドックス触媒を使用する。そして、重合はリビング的に進行し、分子量分布の狭い重合体を得られる。

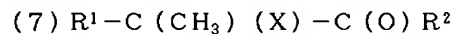
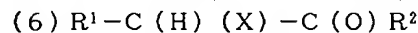
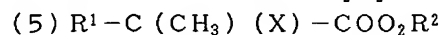
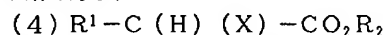
【0027】上記の開始剤として、以下の表2及び表3に一般式で表された様な有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物が好適に使用される。

【0028】

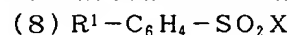
【表2】<開始点が1つの開始剤>



(但し、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素またはヨウ素である)



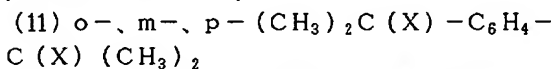
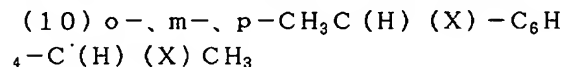
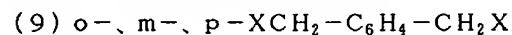
(但し、 R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているもよい。Xは、塩素、臭素またはヨウ素である)



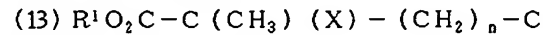
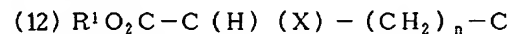
(但し、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^1 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているもよい。Xは塩素、臭素またはヨウ素である)等が挙げられる。

【0029】

【表3】<開始点が2つ以上の開始剤>



(但し、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素またはヨウ素である)



(H) (X) - C(O) R²

(15) ¹RC(O) - C(CH₃)(X) - (CH₂)_n - C(CH₃)(X) - C(O) R²

(但し、R¹及びR²は、炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているもよい。Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは0~20の整数である)

(16) XCH₂CO₂ - (CH₂)_n - OCOCH₂X、

(17) CH₃C(H)(X)CO₂ - (CH₂)_n - OCO C(H)(X)CH₃

(18) (CH₃)₂C(X)CO₂ - (CH₂)_n - OCO C(X)(CH₃)₂

(但し、Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは1~20の整数である)

(19) R¹O(O)CCH(X)(CH₂)_nCH(X)C(O)OR²

(20) R¹C(O)CH(X)₂

(但し、R¹及びR²は、炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、同一もしくは異なっているもよい。Xは、塩素、臭素またはヨウ素、nは1~20の整数である)

【0030】本発明において、好ましい開始剤は、1-フェニルエチルクロライド、1-フェニルエチルブロマイド、2-クロロプロピオニトリル、2-クロロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、2-クロロイソ酪酸、2-ブロモイソ酪酸およびそのアルキルエステル、p-ハロメチルスチレンであり、更に好ましい開始剤は、1-フェニルエチルクロライド、1-フェニルエチルブロマイド、メチル-2-クロロプロピオネート、エチル-2-クロロプロピオネート、メチル-2-ブロモプロピオネート、エチル-2-ブロモプロピオネート、α, α'-ジクロロキシレン、α, α'-ジブロモキシレン、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエステル、2, 6-ジブロモ-1, 7-ヘプタン二酸ジエステルである。

【0031】上記の遷移金属錯体としては、特に制限されないが、好ましくは、周期律表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする遷移金属の錯体が挙げられる。そして、レドックス触媒(レドックス共役錯体)においては、低原子価錯体と高原子価錯体とが可逆的に変化する。

【0032】具体的に使用される低原子価金属(M)_nとしては、Cu⁺、Ni⁰、Ni⁺、Ni²⁺、Pd⁰、Pd⁺、Pt⁰、Pt⁺、Pt²⁺、Rh⁺、Rh²⁺、Rh³⁺、Co⁺、Co²⁺、Ir⁰、Ir⁺、Ir²⁺、Ir³⁺、Fe²⁺、Ru²⁺、Ru³⁺、Ru⁴⁺、Ru⁵⁺、Os²⁺、Os³⁺、Re²⁺、Re³⁺、Re⁴⁺、Re⁶⁺、Mn²⁺、Mn³⁺の群から選ばれる金属であり、中でも、Cu⁺、Ru²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺が好ましい。特に好ましいのは1価の銅

化合物であり、その具体例としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅などが挙げられる。

【0033】上記の金属錯体には有機配位子が使用される。有機配位子は、重合溶媒への可溶化およびレドックス共役錯体の可逆的な変化を可能にするため使用される。金属への配位原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、イオウ原子などが挙げられるが、好ましくは窒素原子またはリン原子である。有機配位子の具体例としては、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス(2-ジメチルアミノエチル)アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。

【0034】前記の遷移金属(M)と有機配位子とは、別々に添加して重合系中で金属錯体を生成させてもよいし、予め金属錯体を合成して重合系中へ添加してもよい。特に、銅の場合は前者の方法が好ましく、ルテニウム、鉄、ニッケルの場合は後者の方法が好ましい。

【0035】予め合成されるルテニウム、鉄、ニッケル錯体の具体例としては、トリストリフェニルホスフィノ二塩化ルテニウム(RuCl₂(PPh₃)₃)、ビストリフェニルホスフィノ二塩化鉄(FeCl₂(PPh₃)₂)、ビストリフェニルホスフィノ二塩化ニッケル(NiCl₂(PPh₃)₂)、ビストリブチルホスフィノ二臭化ニッケル(NiBr₂(PBu₃)₂)等が挙げられる。

【0036】触媒の使用量は、反応系中の濃度として、通常10⁻⁴~10⁻¹モル/l、好ましくは10⁻³~10⁻²モル/lである。また、触媒として1価の銅化合物を使用した場合、配位子として、当該触媒に対し、通常1~3モル当量、好ましくは1~2モル当量のアミン化合物を使用するのが好ましい。反応温度は、通常0~200℃、好ましくは25(室温)~150℃である。

【0037】上記の原子移動型ラジカル重合法は、反応溶媒にラジカル重合性単量体を溶解して行なうのが好ましい。反応溶媒としては、ケトン系、酢酸エステル系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、アルコール系、エーテル系等から選択される1種または2種以上が挙げられ、このうち50~150℃の沸点を有する反応溶媒が好ましい。斯かる反応溶媒としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。反応溶媒の使用量は、モノマー仕込み量100重量部に対し、通常10~2000重量部、好ましくは10~1000重量部である。

【0038】重合後、周知の方法に従って、残存モノマー及び/又は溶媒の留去、適当な溶媒中での再沈殿、沈殿したポリマーの濾過または遠心分離、ポリマーの洗浄および乾燥を行うことが出来る。遷移金属化合物は、重

合溶液から、アルミナ、シリカ又はクレーのカラム若しくはパッドに通すことにより除去することが出来る。その他、重合溶液に金属吸着剤を分散させて処理する方法も採用し得る。必要ならば金属成分は重合体中に残っていてもよい。

【0039】再沈殿に使用する溶媒としては、水；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭素数5～8のアルカン又はシクロアルカン；メタノール、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1～6のアルコール等が挙げられる。これらの中では、水、ヘキサン、メタノール又はこれらの混合物が好適である。

【0040】重合体(A)は、上記の様な重合法で得られた重合体の酸性基(例えばカルボキシル基)の少なくとも一部を塩基で中和したものである。中和に使用する塩基としては、アンモニア；アルキルアミン、アリルアミン、アルカノールアミン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などが挙げられる。このうち、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の沸点100℃以下の塩基が好ましく、特にアンモニアが好ましい。すなわち、斯かる塩基は、塗工後の乾燥工程において塗膜から除去され易く、耐水性に優れた塗膜を形成することが出来る。

【0041】上記の中和の程度は、重合体(A)が水溶性となる程度に行われる。具体的には、重合体(A)の酸性基の40モル%以上が中和されていることが好ましく、60モル%以上が中和されていることが更に好ましい。酸性基の中和量が40モル%未満の場合、水に対する重合体(A)の溶解性が不足し、経時により水性樹脂エマルジョンが分離することがある。また、重合体(A)の水溶性が低下することに伴って界面活性能が低くなるために次の様な問題がある。すなわち、本発明の好ましい実施態様において、重合体(B)は重合体(A)の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られるが、この際の重合が不安定となり易い。

【0042】本発明において、重合体(A)は、酸価が60～500mg KOH/g、数平均分子量が1000～30000、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.0～1.5でなければならない。

【0043】重合体(A)の酸価が60mg KOH/g未満である場合には、重合体(A)の水に対する溶解性が不足するため、これを含む樹脂組成物の安定性が不十分となったり、重合体(B)を得るために重合体(A)の存在下に行なう乳化重合が不安定となったりする。一方、重合体(A)の酸価が500mg KOH/gを超える場合には、被膜とした際の耐水性が不足する場合がある。重合体(A)の酸価は、好ましくは80～400mg KOH/g、更に好ましくは100～300mg KOH/gである。

【0044】重合体(A)の数平均分子量が1000未満の場合には、被膜とした際の強度、耐水性が不足し易くなる。一方、数平均分子量が30000を超える場合には、その水溶液の粘度が高すぎて重合体(A)の調製が困難となる。また、重合体(A)の水に対する溶解性が不十分となり、水性樹脂エマルジョンの安定性が低下したり、重合体(A)の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合して重合体(B)を調製する際、重合が不安定となり易い。

【0045】重合体(A)の重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5を超える場合は、分子量分布が広くなり過ぎて次の様な問題がある。すなわち、低分子量領域が増えることにより、被膜とした際、耐水性の低下、ブロッキング、臭気などの問題が生じ、高分子量領域が増えることにより、粘度上昇(流動性の低下)が起こる。重合体(A)の重量平均分子量/数平均分子量の比は好ましくは1.0～1.3である。

【0046】重合体(A)のガラス転移点T_gは、特に限定されないが、通常-20～140℃、好ましくは20～120℃である。重合体(A)のT_gが-20℃未満の場合は、乾燥後の塗膜にベタツキが生じるため、用途によっては不都合が生じることもある。また、重合体(A)の凝集力が不足するため、十分な機械的強度を有する塗膜が得られないといった問題が生じる場合がある。一方、重合体(A)のT_gが140℃を超える場合は、塗膜が硬くなり過ぎ、可撓性が損なわれる可能性がある。

【0047】次に、本発明の水性樹脂エマルジョンにおいてコアを構成する重合体(B)について説明する。重合体(B)は、1種類または2種類以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合によって得られる。

【0048】好ましい重合体(B)としては、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするラジカル重合性単量体(以下、「アクリル系単量体」という。)の乳化重合物、エチレン及びビニルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体(以下、「エチレン-ビニルエステル系単量体」という。)の乳化共重合物、共役ジエン単量体およびこの共役ジエン単量体と共重合可能な単量体(以下、「共役ジエン系単量体」という。)を主成分とするラジカル重合性単量体の乳化共重合物などが挙げられる。

【0049】重合体(B)がアクリル系単量体の乳化重合物である場合には、耐候性や透明性に優れた塗膜が得られ易いという利点がある。一方、重合体(B)がエチレン-ビニルエステル系単量体または共役ジエン系単量体の乳化共重合物である場合には、乾燥後の塗膜がポリオレフィン系樹脂に対して良好な密着性を示す水性樹脂エマルジョンが得られ易いという利点がある。

【0050】上記の「アクリル系単量体」としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、必

要に応じ、これと共重合し得る他のラジカル重合性単量体（以下、「共重合性単量体」ということがある。）を併用したものが好適である。

【0051】上記の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1～18である（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好適である。具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸-n-ノニル及び（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上が好適に使用される。

【0052】そして、上記の「エチレン-ビニルエステル系単量体」における「ビニルエステル系単量体」としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられる。また、上記の「共役ビニル系単量体」における「共役ビニル単量体」としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、イソブチレン等が挙げられる。

【0053】本発明においては、重合体（B）の調製に使用するラジカル重合性単量体としては、アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を主成分として使用することが好ましい。重合体（B）中の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの割合は60重量%以上であることが好ましい。

【0054】また、上記の「共重合性単量体」としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有ビニル単量体；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。これらの「共重合性単量体」は、2種以上を併用することが出来る。

【0055】上記の「共重合性単量体」の使用割合は、

重合体（B）の合成に使用される全単量体の合計量を基準として、通常40重量%未満、好ましくは20重量%以下である。「共重合性単量体」の使用割合が30重量%を超える場合は、塗膜の堅さ、伸び等の物性バランスが低下する。

【0056】本発明の水性樹脂エマルジョンは、重合体（A）をシェル層に重合体（B）をコア層にそれぞれ有するコアシェル構造の粒子を含む水性樹脂エマルジョンである。従って、同一粒子内に異なる性能を有している。斯かる本発明の水性樹脂エマルジョンは、高分子界面活性剤として前記の重合体（A）を使用し、エチレン性不飽和単量体を乳化重合して重合体（B）を得る方法により、容易に製造することが出来る。

【0057】上記の方法によれば、重合体（A）が乳化剤として機能するため、乳化重合時に保護コロイド剤や他の界面活性剤などの乳化剤の使用量を通常の乳化重合の場合よりも少量に出来る。更に、所望により他の乳化剤は一切使用しないことも可能である。その結果、通常の乳化重合によって重合体（B）を調製した場合に比べて、得られる皮膜の耐水性を向上させることが出来る。本発明のコアシェル構造の粒子を含む水性樹脂エマルジョンに更に重合体（A）を加えることも出来る。なお、エマルジョン粒子のコアシェル構造は、染色法を利用した電子顕微鏡写真によって確認することが出来る。

【0058】本発明においては、重合体（B）を調製する際、必要に応じ、乳化剤として従来公知の界面活性剤を併用することが出来る。斯かる界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。更に、アリルアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルグリセリンエーテルサルフェート等の反応性陰イオン界面活性剤を使用してもよい。

【0059】重合体（B）を調製する際の乳化重合に使用し得る重合開始剤としては、乳化重合に一般に使用されている重合開始剤の何れもが使用可能である。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などの無機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物などを使用することが出来る。これらは、 L -アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤と組み合わせて酸化還元系触媒として使用することも可能である。重合開始剤使用量は、重合体（B）を構成する単量体の合計量に対し、通常0.05～5重量%、好まし

くは0.1～2重量%である。

【0060】重合体(B)の酸価は、特に限定はされないが、通常60mg KOH/g以下、好ましくは30mg KOH/g以下である。重合体(B)の酸価が60mg KOH/gを超える場合は、塗膜の耐水性が不足する場合があります、エマルジョンの粘度が増大する。また、重合体(B)の酸価の値は、重合体(A)の酸価の値に対し、通常30mg KOH/g以上、好ましくは50mg KOH/g以上低いことが好ましい。

【0061】本発明の水性樹脂エマルジョンにおいて、重合体(A)/重合体(B)の重量比は、それぞれ中和前の重量換算値で5/95～50/50である。両者の合計重量に対し、重合体(A)の重量比が5%未満の場合は、重合体(A)による効果が少ないため十分な改質を行うことが出来ない。また、斯かる条件で高分子界面活性剤として重合体(A)を使用した場合は、重合安定性が低下したり、粒子径の小さなエマルジョンが得られなくなる可能性がある。一方、重合体(A)の重量比が50%を超える場合、塗膜の耐水性が低下する。また、前記条件で重合体(B)を調製する乳化重合において高分子界面活性剤として重合体(A)を使用した場合は、得られる重合体(B)の粘度が高くなりすぎて重合安定性が低下したり、塗工適性が低下する場合があります。重合体(A)/重合体(B)の重量比は、好ましくは10/90～30/70である。

【0062】本発明の水性樹脂エマルジョンの固形分濃度は、通常40～70重量%、好ましくは45～60重量%である。固形分濃度が40重量%未満の場合は、水性樹脂エマルジョンの乾燥工程に時間が掛かりすぎ、70重量%を超える場合は、重合安定性が低下して製造が困難となり、また、水性樹脂エマルジョンの粘度が過度に高くなり、塗工適性が低下する。

【0063】本発明においては、平均粒子径が100nm以下の超微粒子のエマルジョン粒子を含む水性樹脂エ

マルジョンが得られる。なお、本発明における、平均粒子径は光散乱法を使用して測定された体積基準でのメジアン径を表す。エマルジョン粒子の平均粒子径は好ましくは40～80nmである。エマルジョン粒子の平均粒子径が大き過ぎる場合は塗膜の光沢が低下する。

【0064】本発明の水性樹脂エマルジョンは、その用途に応じ、一般的な水性樹脂エマルジョンに通常使用される消泡剤、濡れ剤、粘着付与剤、造膜助剤、防カビ剤、香料、中和剤、増粘剤、レベリング調整剤、凍結防止剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、充てん剤、顔料、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、可塑剤、滑剤、有機溶剤、着色剤などの1種または2種以上を含有してもよい。

【0065】本発明の水性樹脂エマルジョンは、そのエマルジョン粒子が超微粒子であるため、特に、乾燥フィルムにした場合または乾燥フィルムを加熱処理した場合、保護コロイド成分とエマルジョン粒子の樹脂成分が相互に混ざり合い、均質で機械的強度に優れ且つ高光沢の塗膜を形成し得る。従って、本発明の水性樹脂エマルジョンは、塗料用バインダー、インキ、各種コーティング剤、粘着剤、接着剤への展開が期待できる。

【0066】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、特に断らない限り、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。また、以下において使用する略号およびその内容を以下の表4に示す。更に、本明細書において重合体のTgを算出するために使用した、各単量体の単独重合体のTg値を併せて示す。また、各例において使用した物性評価方法は以下に記載した通りである。

【0067】

【表4】

略号	内容	Tg (℃)
MMA	メタクリル酸メチル	100
MAA	メタクリル酸	185
2EHA	アクリル酸2-エチルヘキシル	-70
nBA	アクリル酸ブチル	-54
ST	スチレン	100

【0068】(1) 分子量：テトラヒドロフランに樹脂を溶解し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)による測定値をポリスチレン標準試料で換算して分子量とした。分子量分布は重量平均分子量/数平均分子量の値を表す。

【0069】(2) 粘度：JISK7117に従い、ブ

ルックフィールド型回転粘度計(ローター：No. 2)を使用し、25℃、60rpmの条件で測定した。

【0070】(3) チクソトロピック・インデックス(TI)：ブルックフィールド型回転粘度計(ローター：No. 2)を使用し、25℃で60rpmと6rpmの条件で粘度を測定し、6rpm測定値/60rpm

測定値の比の値をT_I値とした。

【0071】(4) ガラス転移温度(T_g): セイコーインスツルメント社製の示差走査熱量計(「DSC 220C」)を使用し、測定温度: -150~150℃、昇温速度: 10℃/分の条件で測定した。

【0072】(5) 平均粒子径: 測定最適濃度まで希釈した分散液を使用した。そして、動的光散乱法によって測定した。すなわち、日機装社製「MICROTRAC 9340-UPA」を使用し、25℃にて測定し、分散媒(水)の屈折率1.33、粘度0.797(30℃)、1.002(20℃)として解析した。体積基準でのメジアン径を平均粒子径とした。

【0073】(6) 光沢: パーコーターNo. 10を使用し、隠蔽率試験紙(JIS K5400)の表面に水性樹脂エマルジョンを塗工して乾燥させ、その際の黒色面の20度および60度の鏡面反射率を測定し、光沢値とした。

【0074】<重合体(A)の合成>

合成例1

(St-r-t BA(1)) コンデンサー、窒素導入管、攪拌機および温度計付きの窒素置換されたフラスコに、臭化第一銅1.72g(1.2×10⁻²モル)を仕込み、次いで、アニソール135g、スチレン(St)75g(7.2×10⁻¹モル)、*t*-ブチルアクリレート(tBA)61.5g(4.8×10⁻¹モル)(St/tBA=6/4)、ペンタメチルジエチレントリアミン2.08g(1.2×10⁻²モル)、(1-ブロモエチル)ベンゼン2.22g(1.2×10⁻²モル)混合溶液を15分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、110℃で2時間リビングラジカル重合を行った。冷却後、アルミナカラムにて銅成分を除去し、水/エタノール(1/5)中に再沈して、スチレン-*t*-ブチルアクリレートのランダム重合体(St-r-t BA)50.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、数平均分子量は5080、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は1.27であった。

【0075】(St-r-t BA(1)の加水分解) 還流管付のフラスコ内で、上記重合体「St-r-t BA」45gを、1,4-ジオキサン300mlに溶解し、塩酸(6M)11.6mlを加え、7時間還流した。冷却後、減圧下で溶媒を留去し、水/エタノール(5/4)で再沈し、重合体36.3gを得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量は4370、分子量分布は1.26であった。また、水酸化カリウム溶液(0.1M)にて滴定したところ、酸価は144mgKOH/gであった。また、示差走査熱量計(DSC)で測定したT_gは50.2℃であった。

【0076】合成例2

(St-r-t BA(2)) 合成例1において、重合時間を1.5時間にした以外は、合成例1と全く同様の操

作を行い、重合体47.1gを得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量は4220、分子量分布は1.22であった。

【0077】(St-r-t BA(2)の加水分解) 合成例1の加水分解において、塩酸(6M)の量を27mlとした以外は、合成例1と全く同様の操作を行い、重合体39.7gを得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量は3260、分子量分布は1.14であった。また、水酸化カリウム溶液(0.1M)にて滴定したところ、酸価は178mgKOH/gであった。また、DSCで測定したT_gは108.2℃であった。

【0078】合成例3

(St-r-t BA(2)の加水分解) 合成例2の加水分解において、ジオキサン量を450ml、塩酸(6M)を45mlとした以外は、合成例1の加水分解と全く同様に操作を行い、重合体35.3gを得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量は3590、分子量分布は1.12であった。また、水酸化カリウム溶液(0.1M)にて滴定したところ、酸価は160mgKOH/gであった。また、DSCで測定したT_gは92.2℃であった。

【0079】合成例4

攪拌機、コンデンサ、温度計および窒素導入管を備えたフラスコに、水(300部)、スルホコハク酸系反応性界面活性剤(三洋化成(株)製品「エレミノールJS-2」)1部を仕込み、窒素雰囲気下で75℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム1.0部を添加した。この中に、スチレン(St)10部、メタクリル酸メチル(MMA)60部、*n*-ブチルアクリレート(nBA)10部、メタクリル酸(MAA)20部、チオグリコール酸ブチル6部から成る単量体混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、系内の温度を80℃に昇温し、更に、2時間熟成した後、反応系を冷却して重合を終了させ、水性重合体エマルジョンを得た。GPCで測定した数平均分子量は2040、分子量分布は2.36であった。また、酸価は130mgKOH/g、DSCで測定したT_gは44.0℃であった。

【0080】<水性樹脂エマルジョンの調製>

実施例1

攪拌機、コンデンサ、温度計および窒素導入管を備えたフラスコに、合成例1で得た重合体(A)20部、28%アンモニア水3.2部、水60部を仕込み、50℃にて攪拌し、重合体(A)を中和・溶解させた。また、別途、スチレン(St)3部、アクリル酸-2-エチルヘキシル(2EHA)70部、*n*-ブチルアクリレート(nBA)6部、メタクリル酸(MAA)1部および「エレミノールJS-2」1部、水35部を混合し、モノマーブレエマルジョンとした。窒素雰囲気下で75℃に昇温した後、*t*-ブチルヒドロパーオキシドの70%水溶液0.6部、ホルムアルデヒドナトリウムスル

ホキシラート二水塩（商品名：ロンガリット）0.2部を添加し、上記モノマープレエマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、系内の温度を80℃に昇温し、更に、2時間熟成した後、反応系を冷却して重合を終了させ、アンモニア水により中和し、水性樹脂エマルジョン（水性重合体エマルジョン）を得た。

【0081】実施例2～3及び比較例1

実施例1において、合成例1で得た重合体（A）に代えて合成例2～4で得られた重合体（A）を使用した他は、表5に記載の組成で、実施例1と同様の方法により、水性樹脂エマルジョンを得た。得られた水性樹脂エマルジョンの各種物性を表5に示す。

【0082】

【表5】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
重合体（A）		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
	Tg（℃）	50.2	108.2	92.2	44.0
	数平均分子量	4370	3260	3590	2040
	Mw/Mn	1.26	1.14	1.12	2.36
	酸価（mgKOH/g）	144	178	160	130
使用量（固形分）		20	20	20	20
重合体（B）	St	3	3	3	3
	2EHA	70	70	70	70
	nBA	6	6	6	6
	MAA	1	1	1	1
界面活性剤	エレミノールJS-2	1	1	1	1
組成比（A/B）		20/80	20/80	20/80	20/80
樹脂物性	固形分（%）	48.4	49	48.6	49.8
	粘度（mPa・s）	108	160	60	600
	キソトロピック・インデックス	1.11	1.08	1.10	1.22
	平均粒子径（nm）	56.9	75.8	61.2	402
光沢値	20度	46.8	39	39.5	29
	60度	77.3	82.5	77.3	66.8

【0083】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、固形分濃度が高く、低粘度であり、チキソトロピックインデック

スが低く、平均粒子径が100nm以下の超微粒子水性樹脂エマルジョンが提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

フロントページの続き

(72)発明者 國武 真紀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 西澤 理

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB041 BB061 BG041 BG051
BG061 BN111 BN121 DE026
GH00 HA07
4J011 KA15 KA21 KB07 KB08 KB14
KB29
4J038 CP031 GA06 GA13 KA09
MA03 MA08 MA10 MA13 MA14
NA01 NA26